

corr. EP 0949 056 531

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-348196

(43) 公開日 平成11年(1999)12月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	F I
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28
B 2 9 C 49/08		B 2 9 C 49/08
49/22		49/22
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36
// B 2 9 L 22:00		

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平11-102353

(22) 出願日 平成11年(1999)4月9日

(31) 優先権主張番号 特願平10-97433

(32) 優先日 平10(1998)4月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 田井 伸二

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 下 浩幸

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 林 七歩才

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンービニルアルコール共重合体層を有する共射出延伸ブロー成形容器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 衝撃剥離性が大幅に改善された熱可塑性ポリエステルおよびEVOHからなる共射出延伸ブロー多層容器。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル層 (a層) およびエチレンービニルアルコール共重合体層 (b層) からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されており、エチレンービニルアルコール共重合体が、2種類のエチレンービニルアルコール共重合体 (b1、b2) の配合物からなり、その配合重量比 (b1/b2) が10/90~90/10である共射出延伸ブロー成形容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル層（a層）およびエチレンービニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接合するように配置されており、エチレンービニルアルコール共重合体が、2種類のエチレンービニルアルコール共重合体（b1、b2）の配合物からなり、その配合重量比（b1/b2）が1.0（90～99.9）であり、かつ下記式（6）～（11）を満足する共射出延伸ブロー成形容器。

$$2.5 \leq ETb1 \leq 4.8 \quad (6)$$

$$9.9 \leq SDb1 \quad (7)$$

$$2.5 \leq ETb2 \leq 4.8 \quad (8)$$

$$9.2 \leq SDb2 \leq 9.9 \quad (9)$$

$$ETb2 - ETb1 \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (SDb2 - SDb1) \leq 3 \quad (11)$$

但し、

ETb1：エチレンービニルアルコール共重合体（b1）のエチレン含有量（モル％）

SDb1：エチレンービニルアルコール共重合体（b1）のケン化度（％）

ETb2：エチレンービニルアルコール共重合体（b2）のエチレン含有量（モル％）

SDb2：エチレンービニルアルコール共重合体（b2）のケン化度（％）

【請求項2】 エチレンービニルアルコール共重合体の示差走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが単一ピークである請求項1に記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項3】 熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点TMA（℃）が下記式（14）を満足する請求項1または2に記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$240 \leq TMA \leq 250 \quad (14)$$

【請求項4】 熱可塑性ポリエステルが、ゲルマニウム化合物を触媒として重合されてなる請求項1～3のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項5】 熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～1.5モル％含有する請求項1～4のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項6】 熱可塑性ポリエステルの固有粘度IVa（dl/g）が下記式（4）を満足し、かつエチレンービニルアルコール共重合体のメルトインデックスMIb（g/10分（190℃、2160g荷重））が下記式（5）を満足する請求項1～5のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$0.60 \leq IVa \leq 0.90 \quad (4)$$

$$0.1 \leq MIb \leq 1.0 \quad (5)$$

【請求項7】 エチレンービニルアルコール共重合体が

ビニルシラン化合物を0.0002～0.2モル％共重合してなる請求項1～6のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項8】 エチレンービニルアルコール共重合体がホウ素化合物をホウ素元素換算で20～2000ppm含有する請求項1～7のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【請求項9】 容器胴部の熱可塑性ポリエステル層の密度Da（g/cm³）が下記式（12）を満足し、容器胴部のエチレンービニルアルコール共重合体層の密度Db（g/cm³）が下記式（13）を満足する請求項1～8に記載の共射出延伸ブロー成形容器。

$$1.35 \leq Da \leq 1.37 \quad (12)$$

$$1.11 \leq Db \leq 1.20 \quad (13)$$

【請求項10】 容器胴部のヘイスが5%以下である請求項1～9のいずれかに記載の共射出延伸ブロー成形容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素あるいは炭酸ガスなどのガスバリアー性、防湿性、保香性、フリーバリアー性および味質の良好な、飲料、食品、化粧品などの容器に用いられる耐衝撃剥離性を大幅に改善した共射出延伸ブロー多層容器に関する。

【0002】

【従来の技術】延伸ブロー成形法による熱可塑性ポリエステル（以下、PESと略記することがある）容器は、透明性、力学的特性、フリーバリアー性などの種々の性質に優れ、しかも成形品にした際に残留モノマーや有害添加物の溶出の心配が少なく、衛生性および安全性に優れていることから、幅広い分野で使用されている。しかし、ガスバリアー性に関しては必ずしも十分でないために飲料、食品などの保存は比較的短期間に限られていた。

【0003】この欠点を改善するため、熱可塑性ポリエステルにガスバリアー性が良好なエチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）を組み合わせ、多層構造にする方法が種々提案されている。延伸ブローするに先立ちまずバリソンを形成するが、かかるバリソンを製造する手法としては共射出成形法、共射出成形法、多段射出成形法等が採用される。これらの中で共射出成形法は装置が簡単であり、トリムなどのスクラップの発生も少なく、さらにEVOH層がPES層などで完全に覆われる構造とできることにより、EVOH層とPES層などとの間に接着性樹脂（以下、Adと略記することがある）層がなくとも大気圧による密着効果により外見上良好な多層容器になるなどの特長がある。

【0004】しかしながら、容器に飲料、食品などを充填し落下させるなどの衝撃を与えると、PES層とEV

OH層との間に剥離（デラミネーション）以下デラミと略することがある）が生じやすく、外観上大きな問題点であった。そこで、A層を有する、PES/A1/EVOH/A1/PES（特開昭56-501040号）の構成、あるいはPES/A1/EVOH/A1/PES/A1/EVOH/A1/PES（特開昭50-135169号、特開昭61-152411号、特開昭61-152412号、特開昭61-259944号）などの構成の共射出成形容器が検討されているが、設備が非常に複雑になり、かつ各層の厚みコントロールが困難な場合が多く、製造コストおよび生産性の面でA1層を有さない場合に比べ劣る状況にある。

【0005】また、EVOHに他の種類の樹脂をブレンドして、A1層なしでも耐デラミ性を増す方法も検討されている。例えば特開平1-176554号公報にはポリアミド-エステル系熱可塑性樹脂を、特開平1-182023号公報には金属含有ポリエステル系熱可塑性樹脂を、特開平3-175032号公報には熱可塑性ポリウレタンを配合する方法が、それぞれ記載されている。しかしながら、EVOHに他の樹脂を配合したのでは、透明性が悪化し容器の外観を著しく損なってしまう。また配合することによるコストの上昇や、配合する樹脂によっては溶融安定性の悪化の問題も生じる。

【0006】EVOHにチタニウム塩、コバルト塩、マンガン塩、アンチモン塩およびゲルマニウム塩から選ばれうる少なくとも一種の塩を配合することで、A1層なしでも耐デラミ性を増す方法が、特開平3-175033号に記載されている。しかしながら、耐デラミ性の改善効果は充分ではなく、かかる金属塩を配合することでEVOHの溶融安定性も損なわれてしまう。

【0007】さらに、特開平1-204736号公報には、主成分となるEVOHに、少量成分としてよりエチレン含有量が大きく、けん化度が低く、融点が高く、かつメルトインデックスの大きいEVOHを配合することで、A1層なしでも耐デラミ性を増す方法が記載されている。しかしながら、該公報の実施例に記載されているように、エチレン含有量が30モル%以上も異なる2種のEVOHを配合したのでは透明性が悪化し、容器の外観を著しく損なってしまう。また配合することによるコスト上昇や、溶融安定性の悪化の問題も生じる。このこ

$$0.015 \leq PC / (PA + PB + PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

但し、

PA：C1s電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最も強度のピーク（ピークA）の面積

PB：ピークAより1.1～1.8eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークB）の面積

PC：ピークAより3.6～4.3eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークC）の面積

【0012】このとき、熱可塑性ポリエステルの固有粘度IVa（dl/g）が下記式（4）を満足し、かつエ

とは、本願比較例14に示されている通りである。

【0008】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリエステル樹脂とEVOH樹脂とを共射出成形して得たポリマーを延伸ブロー成形して製造される多層容器において、接着性樹脂層を有せずとも、衝撃による層間のデラミを防止することができ、透明性、ゼオリーア一性に優れた多層容器を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリエステル樹脂からなる層がEVOH層の両面に直接接合するように配置されてなる構成の多層ポリマー（ポリフィルム）を共射出成形により製造し、該多層ポリマーを延伸ブロー成形して容器に製造するに際し、衝撃によるEVOH層とポリエステル樹脂層との層間デラミを防止するため、採用する樹脂の選択、あるいは成形加工条件等について鋭意検討をおこなった。

【0010】その結果、驚くべきことに、熱可塑性ポリエステル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接合するように配置されてなり、エチレン-ビニルアルコール共重合体の示差走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが単一ピークであり、かつ下記式（1）および（2）を満足する共射出延伸ブロー成形容器が優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いだした。

$$25 \leq ETb \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq SDb \leq 99 \quad (2)$$

但し、

ETb：エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含有量（モル%）

SDb：エチレン-ビニルアルコール共重合体のケン化度（%）

【0011】また、熱可塑性ポリエステル層（a層）およびエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接合するように配置されてなり、かつ容器胴部のa層とb層の界面を剥離したときのb層表面のX線光電子分光測定（XPS）において、下記式（3）を満足する共射出延伸ブロー成形容器もまた、優れた耐衝撃層間デラミ性能を有することを見いだした。

エチレン-ビニルアルコール共重合体のメルトインデックスMIb（g/10分（190℃、2160g荷重））が下記式（5）を満足することが好適である。

$$0.60 \leq IVa \leq 0.90 \quad (4)$$

$$0.1 \leq MIb \leq 1.0 \quad (5)$$

【0013】また、エチレン-ビニルアルコール共重合体は、2種類のエチレン-ビニルアルコール共重合体（b1、b2）の配合物からなり、その配合重量比（b1/b2）が10/90～90/10であり、かつ下記

式(6)～(11)を満足することも好適である。

$$0.5 \leq \text{ETb1} \leq 4.8 \quad (6)$$

$$0.9 \leq \text{SDb1} \quad (7)$$

$$0.5 \leq \text{ETb2} \leq 4.8 \quad (8)$$

$$0.2 \leq \text{SDb2} \leq 9.9 \quad (9)$$

$$\text{ETb2} - \text{ETb1} \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (\text{SDb2} - \text{SDb1}) \leq 8 \quad (11)$$

但し、

ETb1：エチレンービニルアルコール共重合体(b1)のエチレン含有量(モル%)

SDb1：エチレンービニルアルコール共重合体(b1)のケン化度(%)

ETb2：エチレンービニルアルコール共重合体(b2)のエチレン含有量(モル%)

SDb2：エチレンービニルアルコール共重合体(b2)のケン化度(%)

【0014】さらに、エチレンービニルアルコール共重合体がビニルシラン化合物を0.0002～0.2モル%共重合してなること、あるいはナウ素化合物をナウ素元素換算で20～2000ppm含有することも好適である。

【0015】容器胴部の熱可塑性ポリエステル層の密度Da(g/cm³)が下記式(12)を満足し、容器胴部のエチレンービニルアルコール共重合体層の密度Db(g/cm³)が下記式(13)を満足することも好適である。

$$1.35 \leq \text{Da} \leq 1.37 \quad (12)$$

$$1.11 \leq \text{Db} \leq 1.20 \quad (13)$$

【0016】また、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点TMa(°C)が下記式(14)を満足することも好適である。

$$240 \leq \text{TMa} \leq 250 \quad (14)$$

さらに、熱可塑性ポリエステルが、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～1.5モル%含有すること、ゲルマニウム化合物を触媒として重合されてなることも好適である。

【0017】また、容器胴部のヘイズが5%以下である共射出延伸ブロー成形容器が好適である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の多層容器は、熱可塑性ポリエステル層(a層)およびエチレンービニルアルコール共重合体層(b層)から構成される。

【0019】本発明の熱可塑性ポリエステル層(a層)に使用されるポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸またはそれらのアリキルエステルとジオールを主成分とする縮合重合体を用いられるが、特に本発明の目的を達成するには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂が好ましい。本発明のa層に

使用されるポリエステル樹脂では、一般に、テレフタル酸単位とエチレンジグリコール単位との合計割合(モル%)が、ポリエステルを構成する全構造単位(合計モル数)に対して、70モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上であるのがより好ましい。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位とエチレンジグリコール単位との合計割合が70モル%未満であると、成膜をポリエステルが結晶性になるため、延伸容器に加熱充填(ホットフィリング)した場合の収縮が大きし耐熱性に劣ると、強度も低下してしまう。また、樹脂中に含有されるサリシゲマーを低減するために行われる固相重合時に、樹脂の軟化による膠着が生じやすく、また生産も困難になる。

【0020】そして、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、必要に応じてテレフタル酸単位およびエチレンジグリコール単位以外の2官能化合物単位を、加工性、強度、耐熱性などを十分に損なわない範囲で共重合することができる。その割合(モル%)としては、ポリエステル(A)を構成する全構造単位(合計モル数)に対して、30モル%以下であるのが好ましく、20モル%以下であるのがより好ましく、10モル%以下であるのがさらに好ましい。含有させることができる2官能化合物単位としてはジカルボン酸単位、ジオール単位およびヒドロキシカルボン酸単位から選ばれ、少なくとも1種の2官能化合物単位が挙げられ、テレフタル酸単位およびエチレンジグリコール単位以外の2官能化合物単位であれば、脂肪族の2官能化合物単位、脂環式の2官能化合物単位、芳香族の2官能化合物単位のうちいずれでもよい。

【0021】その場合の、脂肪族の2官能化合物単位の例としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アセリク酸、セバシク酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；1,0-ヒドロキシナフタジカル酸、乳酸、ヒドロキシブチリル酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；トリメチレンジグリコール、テトラメチレンジグリコール、ヘキサメチレンジグリコール、オクタメチレンジグリコール、メチルピタリジオール、ジエチレンジグリコールなどの脂肪族ジオールなどから誘導される2価の構造単位を挙げることができる。脂肪族の2官能化合物単位が、オクタメチレンジグリコール単位である場合は、共重合ポリエステルの製造が容易であり、しかも本発明の多層容器の耐熱性が低下しないため好ましい。

【0022】また、脂環式の2官能化合物単位の例としては、シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、トリシクロデサ、ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体、ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、ヒドロキシシクロヘキサカルボン酸、ヒドロキシメチルトリシクロデサカルボン酸などの脂環式ヒドロキシカルボン

酸またはそれらのエステル形成性誘導体：シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロヘキサジメタノールなどの脂環式ジオールなどから誘導される2価の構造単位を挙げることができる。脂環式の2官能化合物単位が、シクロヘキサジメタノール単位またはシクロヘキサジカルボン酸単位である場合は、共重合ポリエステル製造が容易であり、しかも本発明の多層容器の落下強度をできるものとすることができ、また透明性をより一層良好にすることができる。

【0023】ところで、上記におけるシクロヘキサジメタノール単位とは、1, 2-シクロヘキサジメタノール単位、1, 3-シクロヘキサジメタノール単位および1, 4-シクロヘキサジメタノール単位から選ばれる少なくとも1種の2価の単位をいう。また、上記におけるシクロヘキサジカルボン酸単位とは、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸単位、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸単位および1, 4-シクロヘキサジカルボン酸単位から選ばれる少なくとも1種の2価の単位をいう。上記脂環式の2官能化合物単位のうちでも、入手の容易性、共重合ポリエステルおよびそれから得られる成形品の落下強度が一層優れたものになるという点から、1, 4-シクロヘキサジメタノール単位または1, 4-シクロヘキサジカルボン酸単位がより好ましい。

【0024】また、芳香族の2官能化合物単位としては、芳香族ジカルボン酸単位、芳香族ヒドロキシカルボン酸単位または芳香族ジオール単位のうちいずれであってもよい。芳香族の2官能化合物単位の例としては、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、スルホンイソフタル酸ナトリウム、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸などのテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体：ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキントルイル酸、ヒドロキシナフトエ酸、3-(ヒドロキシフェニル)プロピオン酸、ヒドロキシフェニル酢酸、3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体：ビスフェノール系化合物、ヒドロキノン系化合物などの芳香族ジオールなどから誘導される2価の単位を挙げることができる。

【0025】2官能化合物単位が芳香族ジカルボン酸単位である場合は、イソフタル酸単位、フタル酸単位、ナフタレンジカルボン酸単位および1, 4-ジフェニルジカルボン酸単位のうち少なくとも1種である場合は、共重合ポリエステルの製造が容易であり、またモノマーコストが低い、好ましい。

【0026】特にイソフタル酸は、得られた共重合ポリエステルを用いた場合、良好な製品を得ることができる

製造条件が広く成形性に優れるため、不良品率が低いという利点を有する。また、結晶化速度の抑制による成形品の白化を防止できる点からも好ましい。

【0027】また、ナフタレンジカルボン酸は、ガラス転移温度が上昇し、得られた容器の耐熱性が向上する点から好ましい。さらに、ナフタレンジカルボン酸を共重合したポリエステルは紫外線を吸収することができるので、内容物が紫外線による劣化を生じやすいものである場合に特に有用である。共射出延伸ブロー成形容器において、内容物を紫外線から保護することを目的とする場合、熱可塑性ポリエステルが、ナフタレンジカルボン酸成分を、全ジカルボン酸成分に対して0.1～15モル%の範囲内で含有することが好ましく、1.0～10モル%の範囲内で含有することが更に好ましい。ナフタレンジカルボン酸としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が、共重合ポリエステルの製造が容易であり、またモノマーコストが低い、好ましい。

【0028】また、芳香族2官能化合物単位として、2, 2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパン、2-[4-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)フェニル]-2-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス〔4-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)フェニル〕プロパン、ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕スルホン、〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕-〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕スルホン、1, 1-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕シクロヘキサン、1-[4-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)フェニル]-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]シクロヘキサン、1, 1-ビス〔4-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)フェニル〕シクロヘキサン、2, 2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)-2, 3, 5, 6-テトラブプロモフェニル〕プロパン、1, 4-ビス〔2-ヒドロキシエトキシ〕ベンゼン、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-4-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス〔2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ〕ベンゼンなどから誘導されるジオール単位を挙げることができる。上記ジオール単位のうちでも、2, 2-ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕プロパン単位、ビス〔4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル〕スルホン単位、または1, 4-ビス〔2-ヒドロキシエトキシ〕ベンゼンからなるジオール単位を有するポリエステル樹脂は、製造が容易であり、しかも溶融安定性に優れ、成形品の色調および衝撃性が良好である点から好ましい。

【0029】そして、本発明の3層に使用されるポリエステル樹脂は、上記2官能化合物単位のうち1種または2種以上を2官能化合物単位として有することができ

る。

【0030】ところで、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂の製造中にエチレングリコール成分の2量化合物であるジエチレングリコールと少量副生して生成するポリエステル樹脂中にジエチレングリコール単位が少量含まれていても、ポリエステル樹脂中にジエチレングリコール単位が多く含まれると、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下して、耐熱性が低下や着色などの問題を生じ、該ポリエステル樹脂から得られるボトルなどの成形品の耐熱性、強度、色調が低下になるので、ポリエステル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割合を極力低減させておくのがよい。前記理由から、ポリエステル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割合をポリエステル樹脂の全構造単位の合計モル数に基づいて3モル%未満にしておくのが好ましく、2モル%以下にしておくのがより好ましい。

【0031】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は必要に応じて、テレフタル酸単位およびエチレングリコール単位以外の多官能化合物単位を共重合することができる。好ましい多官能化合物単位はフルオキシル基、ヒドロキシ基またはそれらのエステル形成性基を3個以上有する多官能化合物のうち少なくとも1種から誘導される多官能化合物単位であり、多官能化合物単位の割合は、本発明のポリエステル樹脂におけるポリエステル全構造単位の合計モル数に基づいて0.5モル%以下の範囲が好ましい。

【0032】多官能化合物単位としては、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびそれらのエステル形成性基から選ばれる1種または2種以上の基を3個以上有する多官能化合物から誘導される単位であれば特に制限されず、多官能化合物単位を誘導するための多官能化合物は、カルボキシル基のみを3個以上有する多官能化合物であっても、ヒドロキシ基のみを3個以上有する多官能化合物であっても、またはカルボキシル基とヒドロキシ基を合計で3個以上有する多官能化合物であってもよい。

【0033】多官能化合物単位の好ましい例としては、トリメジン酸、トリメリット酸、1,2,3-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸などの芳香族ポリカルボン酸；1,3,5-シクロヘキサントリカルボン酸などの脂肪族ポリカルボン酸；1,3,5-トリヒドロキシベンゼンなどの芳香族ポリアルコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、グリセリン、1,3,5-シクロヘキサントリオールなどの脂肪族または脂環式のポリアルコール；4-ヒドロキシイソフタル酸、3-ヒドロキシイソフタル酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、プロトカチン酸、没食子酸、2,4-ジヒドロキシフェニル

酢酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸；酒石酸、リンゴ酸などの脂肪族ヒドロキシカルボン酸；それらのエステル形成性誘導体から誘導される多官能化合物単位を挙げることができる。本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、多官能化合物単位として、上記多官能化合物単位の1種のみを有していてもまたは2種以上を有していてもよい。

【0034】上記のうちでも、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、多官能化合物単位としてトリメリット酸、ピロメリット酸、トリメジン酸、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールから誘導される多官能化合物単位の1種または2種以上を有しているのが、ポリエステルの製造の容易性および製造コストの点から好ましい。

【0035】さらに、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂においては、多官能化合物単位を含有する場合、モノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエステル形成性誘導体などの単官能化合物のうち少なくとも1種から誘導される単官能化合物単位を任意単位として必要に応じて有していることができる。

【0036】単官能化合物単位を含有させる場合には、ポリエステル樹脂の全構造単位の合計モル数に基づいて単官能化合物単位を5モル%以下の割合（2種以上の単官能化合物単位を有する場合はその合計割合）とすると、ゲルの発生などを低減できる場合が多いので好ましく、単官能化合物単位の割合を1モル%以下とするのがより好ましい。単官能化合物単位の割合が5モル%を超えるとポリエステル樹脂を製造する際の熔融重合時および固相重合時の重合速度が遅くなって、ポリエステル樹脂の生産性が低下するので好ましくない。

【0037】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂では、単官能化合物単位は、封止化合物単位として機能し、ポリエステル樹脂における分子鎖末端基または分岐鎖末端基の封止を行い、ポリエステル樹脂における過度の架橋およびゲルの発生を防止する。単官能化合物単位は、モノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエステル形成性誘導体の少なくとも1種から誘導される単位であるのが好ましく、特に制限されない。

【0038】単官能化合物単位の好ましい例としては、安息香酸、o-メトキシ安息香酸、m-メトキシ安息香酸、p-メトキシ安息香酸、o-メチル安息香酸、m-メチル安息香酸、p-メチル安息香酸、2,3-ジメチル安息香酸、2,4-ジメチル安息香酸、2,5-ジメチル安息香酸、2,6-ジメチル安息香酸、3,4-ジメチル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、2,4,6-トリメチル安息香酸、2,4,6-トリメトキシ安息香酸、1-ナフタ酸、2-ナフタ酸、2-ヒドロキシカルボン酸、1-ナフタレン酢酸、2-ナフタレン酢酸などの芳香族モノカルボン酸；n-オクタノ酸、n-ノナン酸、ミリ

マチン酸、ペンタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などの脂肪酸モノアルボ酸；前記のモノカルボン酸のエステル形成性誘導体；ジアルキルアルコール、2，5-ジメチルペンチルアルコール、2-アブチルアルコール、アブチール、1-アブチール、2-アブチールなどの等価モノアルコール、ジアルキルアルコール、ジアルキルアルコール、ジエチレンジアルコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレンジアルコールモノアルキルエーテル、ポリテトラメチレンジアルコールモノアルキルエーテル、ジアルキルアルコール、ジクロロベンジルなどの脂肪酸または脂環式のモノアルコールなどの単官能化合物から誘導される単位を挙げることができる。本発明におけるポリエステル樹脂は、単官能化合物単位として、上記単官能化合物単位が1種のみを有していても、または2種以上を有していてもよい。そのうちでも、単官能化合物単位として、安息香酸、2，4，6-トリメトキシ安息香酸、2-ナフトエ酸、ステアリン酸およびステアリルアルコールから選ばれた単官能化合物の1種または2種以上から誘導される単位を有する場合、ポリエステルの製造の容易性および製造コストの点から好ましい。

【0039】また成形性の観点からは、熱可塑性ポリエステルは、エチレンテレフタレート成分を主成分とし、かつその融点 T_{Ma} (°C) が下記式(14)を満足することが好ましい。

$$240 \leq T_{Ma} \leq 250 \quad (14)$$

融点 T_{Ma} が250°Cを超える場合には、ポリエステル樹脂の結晶化速度が速いため、射出成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して成形性が悪化したり、得られたボトルに白化が生じたりしやすくなる。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率が上昇しやすくなる。融点 T_{Ma} はより好適には248°C以下である。一方、融点 T_{Ma} が240°C未満の場合には、多層容器の耐熱性が低下する。またポリエステル樹脂の結晶性も必要以上に低下するため、延伸配向性が低下して強度も低下する。さらに、融点が低下することで固相重合温度も低くせざるを得ず、反応速度の低下に由来する生産性の低下の問題も生じる。融点 T_{Ma} はより好適には242°C以上であり、最適には244°C以上である。

【0040】かかる融点を有するポリエステル樹脂を得るには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂に適当な量の共重合成分を共重合させればよい。具体的にはポリエステルを構成する主構成単位の合計モル数に対して、1〜6モル%の共重合成分を含んでいることが好ましい。より好適には1.5〜5モル%であり、最適には2〜4モル%である。製造時に副生するジエチレンジアルコールの共重合量を考慮した上で、他の共重合単量体を加えて上記範囲の共重合量の樹脂を

得ることができる。他の共重合単量体としては、特に限定されるものではなく、前述の各種の単量体を用いることができるが、中でもアブチルアルコール、ジクロロベンジル、タール、ジクロロベンジルアルコール、ジアルキル酸、アブチレンジアルコール酸が好適なものとして挙げられる。

【0041】また、本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は、そのガラス転移温度 T_{Ga} が60°C以上であるのが好ましく、得られる成形品の収縮を防止する点からは、ガラス転移温度 T_{Ga} が70°C以上であるのがより好ましい。ポリエステル樹脂のガラス転移温度 T_{Ga} が60°C未満の場合は、成形品、特に延伸ブロー成形品を金型から取り出した後に、成形品に残留応力の緩和に伴う収縮が生じて成形品の外観を損なうことがある。

【0042】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は下記の製法により製造することができる。

【0043】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂のうちでも好適なものとして挙げられるエチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステルは、テレフタル酸もしくはそのエステル形成性誘導体よりなるジカルボン酸成分、エチレンジアルコールよりなるジオール成分、および必要に応じて上記例示した2官能化合物成分、多官能成分、単官能成分から主としてなる反応原料を用いて製造される。

【0044】この際、(全ジカルボン酸成分)：(全ジオール成分)のモル比が1：1：1〜2.5：1になるようにするのが好ましい。

【0045】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂は上記反応原料をエステル化反応またはエステル交換反応させた後、それを溶融重縮合させて製造する。また、必要に応じて、溶融重縮合により得られたポリエステルを用い、さらに固相重合を行ってもよい。

【0046】本発明のa層に使用されるポリエステル樹脂を製造する際のエステル化反応またはエステル交換反応は、絶対圧で約5 kg/cm²以下の加圧下または常圧下に、180〜300°Cの温度で、生成する水またはアルコールを留去させながら行うとよい。

【0047】エステル化反応の場合には無触媒でよいが、エステル交換反応を行なう際には、エステル交換触媒として、カルシウム、マンガン、マグネシウム、亜鉛、チタン、ナトリウム、およびリチウム化合物等の1種以上を用いるのがよい。特に、透明性の観点からマンガン、マグネシウム、またはチタン化合物が好ましい。

【0048】続いて、必要に応じて重縮合触媒、着色防止剤などの添加剤を添加した後、5 mmHg以下の減圧下に、200〜300°Cの温度で、所望の粘度のポリエステルが得られるまで溶融重縮合を行ってポリエステルを形成させる。溶融重縮合に用いる反応器は槽型のバッチ式重縮合装置、2軸回転式の横型反応器からなる連続式重縮合装置等を用いて行なうことができる。

【0049】溶融重縮合により得られるポリエステルの極限粘度は、ポリエステルの取り扱い性などの点から、 $0.40 \sim 0.90 \text{ dL/g}$ の範囲内であることが好ましい。さらに、 $0.45 \sim 0.80 \text{ dL/g}$ の範囲内であるのが好ましい。溶融重縮合により得られるポリエステルの極限粘度が 0.40 dL/g 未満であると、ポリエステルを反応器から取り出す際に、溶融粘度が低すぎ、ストランド状もしくはシート状などの形状で押出し難くなる上、ペレット状に均一に裁断することが困難となる。また、ポリエステル樹脂を固相重縮合により、高分子量化する際に長時間を要し、生産性が低下に繋がる。一方、極限粘度が 0.90 dL/g を超えると逆に溶融粘度が高すぎるため、反応器からポリエステルを取り出すことが困難となる上、ポリエステルの熱分解による着色が生じる。

【0050】上記溶融重縮合反応において重縮合触媒を使用する場合は、ポリエステルの製造に通常用いられているものを使用することができ、例えば、三酸化マンガンなどのマンガン化合物；二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラノートキシドなどのゲルマニウム化合物；チトラエトキシチタン、チトラノートキシチタン、チトラノープロポキシチタン、チトライソプロポキシチタン、チトラブトキシチタンなどのチタン化合物；ジノープチル錫ジラレート、ジノープチル錫オキサライド、ジブチル錫ジアセテートなどの錫化合物などを挙げることができ、これらの触媒化合物は単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの重縮合触媒のうち、得られるポリエステルの色調が良好となることからゲルマニウム化合物が好まし、触媒コストの面からはアンチモン化合物が好ましい。ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウムが特に好ましく、アンチモン化合物としては三酸化アンチモンが特に好ましい。重縮合触媒を用いる場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて $0.002 \sim 0.8$ 重量%の範囲内の量であるのが好ましい。

【0051】また、成形性の観点からはアンチモン化合物よりもゲルマニウム化合物を採用することが好ましい。すなわち、一般にアンチモン化合物を用いて重合したポリエステルの結晶化速度はゲルマニウム化合物を用いて重合したポリエステルよりも速いため、射出成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすい、結果として延伸配向性が低下して成形性が悪化した。得られたボトルに白化が生じたりしやすくなる。そのため良好な製品を得ることのできる製造条件の範囲が狭くなり、不良品率かと増しやすくなる。したがって、副生するジエチレングリコール以外の共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートを用いる場合には、他の共重合成分で少量を生成したポリエチレンテレフタレートを用いるときに比べて結晶化速度が速いため、特に触媒の選択が重要であり、ゲルマニウム化合物を用いる

ことが好ましい。

【0052】また、着色防止剤を使用する場合は、例えば、亜リン酸、リン酸、トリメチルフェニルフェーネート、トリフェニルフォスフェーネート、トリメチルフェニルフェーネート、トリフェニルフェーネート、トリメチルフェニルフェーネート、トリフェニルフェーネートなどのリン化合物を用いることができ、これらのリン化合物は単独で使用してもまたは2種以上を使用してもよい。上記リン化合物からなる着色防止剤を使用する場合は、ジカルボン酸成分の重量に基づいて $0.001 \sim 0.5$ 重量%の範囲内であるのが好ましい。また、ポリエステルの熱分解による黄変を抑制するために、ジカルボン酸成分の重量に基づいて $0.001 \sim 0.5$ 重量%、より好ましくは $0.05 \sim 0.3$ 重量%の重合助剤化合物、例えば酢酸コバルトなどを添加してもよい。

【0053】さらに、ポリエステルの製造時にはジエチレングリコールが副生するが、ポリエステルにジエチレングリコール単位が多に含まれるとポリエステルのガラス転移温度が低下し、それに伴って耐熱性の低下や着色などが起こり、それから得られる成形品の耐熱性、強度、色調などが不良なものとなる場合がある。したがって、上記エステル化反応、エステル交換反応および、または溶融重縮合反応を、ジカルボン酸成分の合計重量に対して $0.001 \sim 0.5$ 重量%のテトラエチルマンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルマンモニウムヒドロキシド；トリエタニールアミン、トリエチルアミン等の有機アミンなどのジエチレングリコールの副生抑制剤の存在下に行うと、ポリエステル樹脂中におけるジエチレングリコール単位の割合を低減させることができるので好ましい。

【0054】次いで、上記溶融重縮合反応により得られるポリエステルをストランド状、シート状などの形状で押出し、冷却後、ストランドカッターやシートカッター等により裁断し、円柱状、楕円柱状、球状、円盤状、ダイス状などの形状のペレットを製造する。ポリエステルの取り出し時の冷却に際しては、水槽を用いた水冷法、冷却ドラムを用いる方法、空冷による方法などが挙げられる。

【0055】こうして得られたポリエステルは、 $120^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ の温度範囲で加熱乾燥し、結晶化をさせてから、成形あるいは固相重縮合に供することが好ましい。結晶化処理を施したポリエステル樹脂の結晶融解熱量は 10 J/g 以上であることが好まし、 20 J/g 以上であることがより好ましい。結晶化処理を施して得られるポリエステル樹脂の結晶融解熱量は 10 J/g 未満であると、固相重縮合時および成形前の樹脂乾燥時にペレットの膠着が生じる場合がある。

【0056】さらに、必要に応じて、固相重縮合により重合度を高めてからポリエステル樹脂として用いることもできる。固相重縮合を施すことにより、樹脂内に含有され

るオリゴマーやアセトアルデヒドが低減し、全型汚れを防止することができる上、内容物の味、風味などの性質を損なうことを抑制できる。固相重合を行なう場合は、真空下、減圧下または窒素ガスなどの不活性ガス中で行なうのが好ましい。また、ポリエステルペレット同士が接着しないように、転動法、気体流動床法などの適当な方法でペレットを動かしながら固相重合を行うのが好ましい。固相重合は180～270℃の範囲内で行うのが好ましく、190～240℃の範囲内の温度で行うのがより好ましい。さらに、固相重合の温度は、ペレット間の接着を防止する観点から、前記範囲内の温度であって、しかも製造を目的としているポリエステル（最終的に得られるポリエステル）の融点より15℃以上低い温度、好ましくは20℃以上低い温度とするがよい。また、固相重合の重合時間は通常約5～40時間の範囲とするのが生産性などの観点から好ましい。

【0057】一方、本発明のエチレン-ビニルアルコール共重合体層（b層）に使用されるEVOHは、エチレンとビニルエステルからなる共重合体をアルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル、プロピオン酸ビニル、ビブリン酸ビニルなど、も使用できる。

【0058】本発明のEVOHのエチレン含有量ETbは25～48モル%である。エチレン含有量ETbが25モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。ETbは好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。またエチレン含有量ETbが48モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。ETbは好適には45モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。

【0059】また、本発明のEVOHのビニルエステル成分のケン化度SDbは92%以上であり、好適には94%以上であり、より好適には96%以上である。ケン化度が92モル%未満では、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVOHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる。また、ケン化度SDbは99%以下であり、98%以下であることが好ましく、97.5%以下であることがより好ましい。SDbが99%を越える場合、ゲラミ発生の改善効果が低くなる。

【0060】なおここで、EVOHがエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合重量比から算出される平均値をエチレン含有量あるいはケン化度とする。

【0061】ゲラミ発生を防止しながらも、良好なガスバリア性を維持するためには、EVOHとしてエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類のEVOH（b1、b2）の配合物を用いることが好ましく、その場合には、配合重量比が10/90～90/10であ

り、かつ下記式（6）～（11）を満足するのが好ましい。

$$25 \leq \text{ETb1} \leq 48 \quad (6)$$

$$99 \leq \text{SDb1} \quad (7)$$

$$25 \leq \text{ETb2} \leq 48 \quad (8)$$

$$92 \leq \text{SDb2} \leq 99 \quad (9)$$

$$\text{ETb2} - \text{ETb1} \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (\text{SDb2} - \text{SDb1}) \leq 8 \quad (11)$$

但し、

ETb1：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のエチレン含有量（モル%）

SDb1：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b1）のケン化度（%）

ETb2：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b2）のエチレン含有量（モル%）

SDb2：エチレン-ビニルアルコール共重合体（b2）のケン化度（%）

を表す。

【0062】2種類のEVOH（b1、b2）の配合物を用いる場合、b1とb2の配合重量比b1/b2が10/90～90/10の範囲内であるのが好ましい。b1とb2の配合重量比が10/90未満の場合、2種類のEVOHを配合することによるガスバリア性の改善効果が乏しくなる。またb1とb2の配合重量比が90/10を越える場合、ゲラミの発生が顕著となる。ガスバリア性の改善及びゲラミ発生の改善の観点より、20/80～80/20の範囲内であるのがより好ましく、30/70～70/30の範囲内であるのが更に好ましい。

【0063】EVOH（b1）のエチレン含有量ETb1は25～48モル%であるのが好ましい。エチレン含有量ETb1が25モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。ETb1は好適には28モル%以上であり、より好適には30モル%以上である。またエチレン含有量ETb1が48モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。ETb1は好適には45モル%以下であり、より好適には40モル%以下である。また、EVOH（b1）のビニルエステル成分のケン化度SDb1は99%以上であり、好適には99.3%以上であり、より好適には99.5%以上である。ケン化度が99モル%未満では、ガスバリア性の改善効果が乏しく、特に高湿度時のガスバリア性が低下する。

【0064】EVOH（b2）のエチレン含有量ETb2は25～48モル%である。エチレン含有量ETb2が25モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。ETb2は好適には30モル%以上であり、より好適には35モル%以上である。またエチレン含有量ETb2が48モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。ETb2は好適には

4.5モル%以下であり、より好適には4.0モル%以下である。また、EVOH (b2) のビニルエステル成分のケン化度SDb2は9.2%以上であり、好適には9.4%以上であり、より好適には9.6%以上である。ケン化度が9.2モル%未満では、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVOHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる。また、ケン化度SDb2は9.9%以下であり、9.8%以下であることが好ましい。9.7.5%以下であることがより好ましい。SDb2が9.9%を越える場合、テラミ発生の改善効果が低くなる。

【0065】ガスバリア性を改善するため、上記した2種類のEVOH (b1, b2) を配合する場合、両者のエチレン含有量の差が8モル%以下であることが好ましい。エチレン含有量の差が8モル%を越える場合、EVOH層の透明性が損なわれてしまううえ、テラミの発生が顕著となる。透明性及びテラミ発生の抑制の観点から、エチレン含有量の差が4モル%以下がより好ましい。2モル%以下が更に好ましい。また、上記した2種類のEVOH (b1, b2) を配合する場合、ケン化度の差が1~8%の範囲内であることが好ましい。ケン化度の差が1%未満である場合、テラミの発生の改善効果が低くなる。一方、ケン化度の差が8%を越える場合、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVOHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる。テラミ発生の抑制、ガスバリア性、熱安定性の観点から、ケン化度の差が1.5%~5%の範囲内であることがより好ましく、2%~4%の範囲内であることが更に好ましい。

【0066】なおここで、ガスバリア性を改善するために、EVOHとしてエチレン含有量あるいはケン化度の異なる2種類以上のEVOH (b1, b2) の配合物を用いる場合には、配合重量比から算出されるエチレン含有量の平均値は、2.5~4.8モル%の範囲内であるのが好ましい。エチレン含有量の平均値が2.5モル%未満では、高湿度下でのガスバリア性が低下し溶融成形性も悪化する。エチレン含有量の平均値はより好適には3.0モル%以上であり、更に好適には3.5モル%以上である。またエチレン含有量の平均値が4.8モル%を越えると十分なガスバリア性が得られない。エチレン含有量の平均値はより好適には4.5モル%以下であり、更に好適には4.0モル%以下である。

【0067】また、配合重量比から算出されるケン化度の平均値は、9.4%以上であり、好適には9.6%以上であり、より好適には9.7%以上である。ケン化度が9.4モル%未満では、高湿度時のガスバリア性が低下するだけでなく、EVOHの熱安定性が悪化し、成形物にゲル・ブツが発生しやすくなる。また、ケン化度の平均値は9.9%以下であることが好ましい。9.8.5%以下であることがより好ましい。ケン化度の平均値が9.9%を越

える場合、テラミ発生の改善効果が低くなる。

【0068】なお、EVOH (b1, b2) 3種類以上のEVOHの配合物からなる場合には、配合されるEVOHから任意に選択された2種類のEVOHの組み合わせにおいて、それら2種類のEVOHの配合重量比が1.0:0.90~0.9:1.0であり、かつ前述の式(6)~(11)を満足すれば良い。

【0069】ついでEVOHのエチレン含有量およびケン化度は、核磁気共鳴(NMR)法により求めることができる。

【0070】またEVOHには、本発明の目的が阻害されない範囲で他の単量体を少量共重合することもできる。共重合できる単量体の例としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクタデンなどの α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ビニルトリメトキシシランなどのビニルシラン化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピコリドン類などが挙げられる。

【0071】なかでも、EVOHに共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合は共射出する際の基材樹脂との溶融粘性の整合性が改善され、均質な共射出成形体の製造が可能である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルオキシβ-ビニルメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。均質な共射出成形体の製造の観点から、ビニルシラン化合物の共重合量は、0.001~0.15モル%の範囲が好適であり、0.005~0.1モル%の範囲が好適である。

【0072】さらに、EVOHがホウ素化合物を含有する場合にも、EVOHの溶融粘性が改善され、均質な共射出成形体を得られる点で有効である。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物のうちホウ酸、オルトホウ酸、 NaBH_4 が好ましい。ホウ素化合物の含有量はホウ素元素換算で20~2000ppm、望ましくは50~1000ppmであり、より望ましくは100~500ppmである。この範囲にあることで加熱溶融時のトルク変動が抑制されたEVOHを得ることができる。20ppm未満ではその

ような効果が小さく、2000ppmを超えるとゲル化しやすくなり、成形性が良くなる場合がある。

【0073】また、本発明のEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5～5000ppm含有させることも層間接着性や相溶性の改善のために効果的であることから好ましい。アルカリ金属塩より好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20～1000ppm、さらには30～500ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどがあげられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、硫酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、硫酸ナトリウムが好適である。

【0074】また、本発明のEVOHに対しリン化合物を、リン元素換算で2～200ppm、より好適には3～150ppm、最適には5～100ppm含有させることも好ましい。EVOH中のリン濃度が2ppmより少ない場合や200ppmより多い場合には、溶融成形性や熱安定性に問題を生じることがある。特に、長時間におよぼ溶融成形を行なう際のゲル状物質の発生や着色の問題が発生しやすくなる。EVOH中に配合するリン化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でも、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウムの形でリン化合物を添加することが好ましい。

【0075】また本発明の目的を阻害しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、フレイバー、他の樹脂（ポリアミド、ポリオレフィンなど）をEVOH樹脂にブレンドすることもできる。

【0076】さらに、本発明においては、EVOHの示差走査熱量計（DSC）での結晶融解ピークが単一ピークであることが重要である。結晶融解ピークが単一ピークであるとは、DSCで得られる結晶融解ピークのチャートにおいて、最大値あるいは最小値のみを示し、最大値あるいは最小値に付属した形で極大値あるいは極小値が生じる場合は当てはまらない。但し、最大値あるいは最小値に付属した形の極大値あるいは極小値を示さず、変曲点を有する場合（いわゆるショルダーピークを示す場合）は、結晶融解ピークが単一ピークであると考え、結晶融解ピークが単一ピークでない場合、EVOH層の透明性が損なわれる上、耐デラミ性が損なわれる。

【0077】本発明におけるEVOHの融点T_{Mb}は140℃～190℃であることが重要である。融点T_{Mb}が140℃未満である場合、十分なガスバリア性が得られない。好適には145℃以上であり、より好適には150℃以上である。一方、融点T_{Mb}が190℃を越える場合、多層容器におけるデラミの発生が著しく増加する。好適には185℃以下であり、より好適には180℃以下である。かかる融点を有するEVOHは、エチレン含有量、ゲル化度を特定の範囲に設定することにより得ることができる。

【0078】本発明に用いるEVOHの好適なマルチインジェクション（MIb）（190℃、2160g荷重下、JIS-K7210に基づく）は0.1～10g/10分である。MIbが0.1g/10分未満である場合、溶融成形時の流動性に拘り、射出荷荷の増大を来し、高速連続運転性に支障を来し、またゲルやフィッシュアイを発生しやすく、さらに多層容器に樹脂の流れ斑が生じ外観を著しく損なう。MIbはより好適には0.5g/10分以上である。一方、MIbが10g/10分を越える場合、多層容器における6層の落下衝撃強度が低下し、落下後のガスバリア性が低下するのみならず、多数個取り成形機における、各金型へのEVOH射出量の安定せず均質な成形が困難となる。さらに悪いことには、多層射出したポリゾンのEVOHの軸方向の厚み分布も不均一となり、また、軸と直角な方向のEVOHの厚み分布も、ポリゾンの口金部分に厚くなる傾向を示し、胴部のEVOH層の厚みが薄くなる結果ガスバリア性が悪化し、また外観上口部が白濁しやすくなる。MIbはより好適には3g/10分以下であり、さらに好適には6g/10分以下である。

【0079】以下、多層容器の製造方法について説明する。多層構造を有する容器前駆体（ポリゾン）は通常2台の射出シリンダーを有する成形機を用い単一の金型に1回の型締め操作を行い、溶融したPES樹脂およびEVOH樹脂をそれぞれの射出シリンダーよりタイミングをずらして交互あるいは、及び同心円状のストロークを同時に射出する事により得られる。例えば（1）先に内外層用のPESを射出し、次いで、中間層となるEVOHを射出して、PES/EVOH/PESの3層構成の容器を作る方法、あるいは（2）先に内外層用のPESを射出し、次いでEVOHを射出して、それと同時にあるいはその後中心層となるPESを再度射出し、PES/EVOH/PES/EVOH/PESの5層構成の容器を作る方法など、内層がPES層に完全に封入された有底ポリゾンが一般的な方法で得られ、特に設備上限定を受けものではない。

【0080】有底ポリゾンの射出成形時の条件として、PESは250℃～330℃の温度範囲内で射出するのが好ましく、270℃～320℃の温度範囲内で射出するのがより好ましく、280℃～310℃の温度範囲内

で射出するのがさらに好ましい。PESの射出温度が250℃未満である場合、PESペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フレッキュアム）が混入し外観不良を生じる。また、それにより成形品の強度が低下する。さらに、極端な場合はマッシュルームが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、PESの射出温度が300℃を超える場合、PESが分解が著しくなり、分子量低下による成形品の強度低下を引き起こす。また、分解時に生じるアセトアルデヒドなどのガスにより成形品に充填する物質の性質を抑えただけでなく、分解時に生じるナリゴマーにより金型の汚れが激しくなり成形品の外観を損なう。

【0081】また、EVOHの場合は170℃～250℃の温度範囲内で射出するのが好ましく、180℃～240℃の温度範囲内で射出するのがより好ましく、190℃～230℃の温度範囲内で射出するのがさらに好ましい。EVOHの射出温度が170℃未満である場合、EVOHペレットが十分に溶融しきらないために成形品に未溶融物（フレッキュアム）が混入し外観不良を生じる。さらに、極端な場合はマッシュルームが上昇し成形機の故障を引き起こす。一方、EVOHの射出温度が250℃を超える場合EVOHの分解あるいはゲル化が著しくなり、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化によりEVOH層に欠落部分を生じバリア低下を引き起こす。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0082】さらに、PESおよびEVOHが流入されるホットランナー部分の温度は220℃～300℃の範囲内で射出するのが好ましく、240℃～280℃の範囲内で射出するのがより好ましく、250℃～270℃の範囲内で射出するのがさらに好ましい。ホットランナー部分の温度が220℃未満である場合、PESの結晶化が生じてしまい、ホットランナー部分で固化してしまうため、成形が困難となる。一方、ホットランナー部分の温度が300℃を超える場合EVOHの分解あるいはゲル化が著しくなり、着色やゲル化物による成形品の外観不良、あるいは分解ガスやゲル化物による流動の乱脈化によりEVOH層に欠落部分を生じバリア低下を引き起こす。また、極端な場合、ゲル化物の発生により、射出成形が不可能となる。

【0083】上記多層ポリリンを延伸ブローして得られる多層容器の良好な耐バリア性を導くためには、上記の射出成形時に、ポリリンのPESおよびEVOHの結晶化をできる限り抑制することが重要である。それにより、十分な延伸性が得られ、耐バリア性、透明性および形状に優れた成形品を得ることができ、ポリリンのPESおよびEVOHの結晶化を抑制するためには、金型温度を0℃～70℃の範囲内にするのが好ましく、5℃～50℃の範囲内にするのがより好ましく、10～30℃

の範囲内にするのがさらに好ましい。金型温度が0℃未満であると、金型の結露によりポリリンの外観が損なわれ、良好な成形品が得られない。また、金型温度が70℃を超える場合、ポリリンのPESおよびEVOHの結晶化が促進されてしまい、十分な延伸性が得られず、延伸ブロー成形して得られる成形品の耐バリア性が低下する上、意図した形に成形された成形品を得ることが困難となる。さらに、PESの結晶化により、透明性が損なわれる。

【0084】ポリリンの厚みに関しては、総厚みで2～5mm、EVOH層は合計で10～300μmであるのが好ましい。

【0085】こうして得られた多層ポリリンは、高温の状態で直接、あるいはブロックヒーター、赤外線ヒーターなどの発熱体で75～150℃に再加熱された後、延伸ブロー工程に送られ、タテ方向に1～5倍にストレッチされた後、圧空などで1～4倍にブローされ、PES樹脂層およびEVOH樹脂層が一軸あるいは二軸延伸された多層ポリエステル延伸ブロー容器が得られる。この場合、多層ポリリン加熱時の温度が高すぎると、ポリエステルが結晶化し易くなるため、延伸ブロー容器が劣化し外観が損なわれる。また、延伸ブロー容器がバリアの発生が増加するため、好ましくない。一方、多層ポリリン加熱時の温度が低すぎると、ポリエステルにクレーズが生じ、パール調になるため透明性が損なわれる。このため、加熱時の多層ポリリンの温度は、85～140℃が好ましく、90℃～130℃がより好ましく、95～120℃がさらに好ましい。

【0086】本発明における多層容器の容器胴部の総厚みは一般的には100μm～3mmであり、用途に応じて使い分けられる。またこのときのEVOH層の合計厚みは2～200μmの範囲内であるのが好ましく、5～100μmの範囲内であるのがより好ましい。

【0087】また、本発明の多層容器のa層のポリエステル樹脂の極限粘度IVaは、成形品の機械的強度、外観、成形品製造時の生産性などの点から、0.60～0.90d1/gであることが好ましい。極限粘度IVaが0.60d1/g未満のときは、成形品の強度が低下するのみならず、ポリリン成形時あるいはブロー成形時に加熱による結晶化が進行しやすく、結果として延伸配向性が低下して延伸不良が発生したり、得られたボトルの透明性が悪化したりする。IVaはより好適には0.65d1/g以上であり、さらに好適には0.70d1/g以上である。一方、極限粘度IVaが0.90d1/gよりも大きいときは、溶融粘度が高くなり過ぎて、射出成形によるポリリンの成形が出来なくなる。さらに延伸ブロー時に成形品に樹脂の延伸むらを生じ、外観を著しく損なうなどの成形上の問題も生じ易くなる。IVaはより好適には0.35d1/g以下である。なお、上記極限粘度IVaは多層容器のa層を構成するポ

リエステルの極限粘度であるから、溶融成形する際に若干の極限粘度の低下を伴うことを考慮すれば、原料ポリエステルチップとしては上記範囲より若干低めの極限粘度のものをを用いることが好ましい。

【0083】本発明の多層容器のa層のポリエステル樹脂の末端カルボキシル基濃度Caは10 μ 当量/g以下であるのが、ポリエステル樹脂の溶融安定性、着色防止、押出成形品における表面荒れの防止などの点から好ましい。30 μ 当量/g以下であるのがより好ましい。ポリエステル樹脂の末端カルボキシル基濃度が40 μ 当量/gを超える場合は、溶融時の熱安定性が低下してポリエステル樹脂の分子量低下が顕著になり、しかも成形品における着色が著しくなり易い。なお、上記末端カルボキシル基濃度Caは多層容器のa層を構成するポリエステルの極限粘度であるから、溶融成形する際に若干の末端カルボキシル基濃度の上昇を伴うことを考慮すれば、原料ポリエステルチップとしては上記範囲より若干低めの末端カルボキシル基濃度のものをを用いることが好ましい。

【0089】本発明の多層容器のa層のポリエステル樹脂のナリゴマー（エチレン・テトラレート・ナイリク・アトリマー）含有率CTaは2重量%以下であることが好ましい。これによりナリゴマーの付着による金型などの汚れが少なくなり、成形品の外観を損ねることができず、金型等の洗浄行程が省かれ成形品の生産性が向上する。金型等の汚れ低減の観点から、ナリゴマー含有率CTaは1.5重量%以下であるのがより好ましく、1.0重量%以下であるのがさらに好ましい。なお、上記ナリゴマー含有率CTaは多層容器のa層を構成するポリエステルのナリゴマー含有率であるから、溶融成形する際に若干のナリゴマー含有率の上昇を伴うことを考慮すれば、原料ポリエステルチップとしては上記範囲より若干低めのナリゴマー含有率のものをを用いることが好ましい。

【0090】本発明における多層容器の容器胴部の熱可塑性ポリエステル層の密度Da（g/cm³）は下記式（12）：

$$1.35 \leq Da \leq 1.37 \quad (12)$$

$$0.015 \leq PC + (PA + PB + PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

但し、PAはC1s電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最大強度のピーク（ピークA）の面積を表し、またPBはピークAより1.1～1.8 eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークB）の面積を表し、更にPCはピークAより3.6～4.3 eV高エネルギー側に現れるピーク（ピークC）の面積を表す。

【0095】b層界面のXPS測定においては、C1s電子の結合エネルギーに対応するピークのうち、最大強度のピーク（ピークA）より1.1～1.8 eV高エネルギー側に現れるピークBが主鎖の炭素原子の炭素原子が隣接するもの、すなわち水酸基またはアセトキシ

基を満足するのが好ましい。熱可塑性ポリエステル層の密度Daが1.35 g/cm³未満である場合、延伸が十分であり、強度の低下に繋がる上、ホットフィルム押や段取り処理のための加熱時に収縮が起きやすいため、Daはより好適には1.352 g/cm³以上であり、さらに好適には1.355 g/cm³以上である。一方、1.37 g/cm³を超える場合、多層容器におけるデラミの発生が増加する傾向にある。Daはより好適には1.367 g/cm³以下であり、さらに好適には1.365 g/cm³以下である。

【0091】本発明の多層容器におけるb層のEVOHの密度Dbは、1.11 d1/g～1.20 d1/gであることが好ましい。密度Dbが1.11 d1/g未満である場合、十分なバリア性が得られない。好ましくは1.12 d1/g以上であり、より好ましくは1.13 d1/gである。一方、密度Dbが1.20 d1/gを超える場合、デラミの発生が増加する。好ましくは1.19 d1/g以下であり、より好ましくは1.18 d1/g以下である。

【0092】下記に記した方法で測定した本発明の多層容器の容器胴部における内部ヘイズは、5%以下であることが好ましい。内部ヘイズが5%以上である場合、多層容器の外観が損なわれる。内部ヘイズは、4%以下であることがより好ましく、3%以下であることが更に好ましい。

【0093】また、本発明者は、驚くべきことに、デラミの発生がポリエステル層（a層）とEVOH層（b層）との界面におけるEVOH層の表面の分子構造に大きく関係することを見出した。すなわち、b層の界面にエステル基が多く存在することにより、デラミの発生を顕著に抑制することが出来るのである。

【0094】すなわち、本発明の多層容器においては、容器胴部において直接接触した熱可塑性ポリエステル層（a層）とエチレン・ビニルアルコール共重合体層（b層）との界面を剥離し、b層表面のX線光電子分光測定（XPS）を行った場合、下記式（3）を満足することが重要である。

基が結合している主鎖の炭素原子に帰属され、またピークAより3.6～4.3 eV高エネルギー側に現れるピークCがエステル基の炭素原子に帰属され、そしてそれ以外の炭素原子がピークAに帰属される。したがって、それぞれのピークに対応するピーク面積（それぞれPA、PBおよびPC）はおのおのの帰属される炭素原子の相対量を表し、上記式（3）はb層の剥離界面における全炭素原子に対するエステル基に由来する炭素原子の割合に相当する。それぞれのピークに対応するピーク面積（それぞれPA、PBおよびPC）は実施例記載の方法において計算される。

【0096】上記式(3)の値が0.015未満である場合、デラミの発生が顕著となる。一方、上記式(3)の値が0.5を越える場合、ガスバリアー性が低下する。ガスバリアー性の観点から、0.25以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。

【0097】例えば、比較例1で用いたEVOH樹脂はエチレン含有量が4.1モル%であり、ケン化度が9.7%である。したがって、本体が均質である場合には、全炭素原子に対するエステル基由来の炭素原子の割合は、計算によって0.008と求められる。しかしながら、比較例1で得られた共射出延伸ブロー成形容器のEVOHとポリエステルの界面を剥離したときのEVOH表面には0.023もの割合でエステル基が存在している。すなわち、EVOH層の表面において、エステル基が約4倍の濃度に濃縮されているのである。

【0098】このようにエステル基が表面に偏在する理由はなぜしも明らかではないが、ポリエステルと溶融状態で接触して射出成形される際に、ポリエステルと親和性の高いエステル基が表面に濃縮されているものと推定される。この結果、EVOH表面にポリエステルと親和性の高い官能基が濃縮されて、デラミ発生源を抑制することができているものと推定される。

【0099】以上のようにして得られたポリエステル樹脂とEVOH樹脂からなる多層容器、特に共射出延伸ブロー多層容器は、接着性樹脂層を有せずとも、衝撃による層間のデラミを防止することができ、透明性、ガスバリアー性に優れたものである。かかる容器は各種内容物を長期間にわたって保存するのに適しており、炭酸飲料、ビール、ワイン等の各種飲料、食品、化粧品等の容器として有用である。

【0100】

【実施例】以下に本発明を実施例などの例によって具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例において分析、評価は次のようにして行なった。

【0101】(1) ポリエステルにおける各構造単位の含有率：ポリエステルにおける各構造単位の含有率は、重水素化トリフルオロ酢酸を溶媒としたポリエステルの¹H-NMR(核磁気共鳴)スペクトル(日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定)により測定した。

【0102】(2) ポリエステルの極限粘度(IVa)：多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、フェニールとテトラヒロエタンの等重量混合溶媒中、30℃で、ウベローチ型粘度計(林製作所製「HRK-3型」)を用いて測定した。

【0103】(3) ポリエステルのガラス転移温度(TGa)および融点(TMb)：多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、JIS-K7121に準じて、示差熱分析法(DSC)により、セイコー電子

工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220/SSC5200H型を用いて、280℃の温度に試料を5分間保持した後、降温速度100℃/分の条件で30℃の温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度100℃/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいうガラス転移点とは、前記JISでいう中間点ガラス転移温度(Tmg)をいう。さらに、本発明でいう融点とは、前記JISでいう融解ピーク温度(Tpm)をいう。

【0104】(4) ポリエステルの末端カルボキシル基濃度(Ca)：多層容器胴部のポリエステル層から切り出した0.2gのポリエステルを215℃に加熱したベンジルアルコール10mlに溶解し、溶解後にクロホルム10mlを加え、苛性ソーダのベンジルアルコール溶液を用いて滴定した。

【0105】(5) ポリエステルのサイクリクトリマー(サイクリクトリマー)含有率(CTa)：多層容器胴部のポリエステル層から切り出したポリエステル100mgをクロホルム(1, 1, 3, 3, 3-ペキサフルオロイソプロパノール(容積比1:1)2mlに溶解し、さらにクロホルム5mlを加えて希釈した。これに溶液の体積が100mlとなるように、アセトニトリルを加えポリマー成分を再析出させて、濾過した後の濾液を得た。この濾液について、75体積%アセトニトリル水溶液を溶離液とする高速液体クロマトグラフィー(プラム、ケムコ社製ODS-11)を用いて、紫外・可視吸光度および屈折率による定量分析を行って、エチレンテレフタレートのサイクリクトリマーの含有率(重量%)を求めた。

【0106】(6) EVOHにおけるエチレン含有量およびケン化度：EVOHにおけるエチレン含有量およびケン化度は、重水素化ジメチルホルムジドを溶媒としたEVOHの¹H-NMR(核磁気共鳴)スペクトル(日本電子社製「JNM-GX-500型」により測定)により測定した。

【0107】(7) EVOHの融点(TMb)：多層容器胴部のポリエステル層からサンプルを切り出し、JIS-K7121に準じて、示差熱分析法(DSC)により、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計(DSC)RDC220/SSC5200H型を用いて、240℃の温度に試料を5分間保持した後、降温速度100℃/分の条件で30℃の温度にし、さらに5分間保持した後、昇温速度100℃/分の条件で測定した。但し、温度の校正にはインジウムと鉛を用いた。また、本発明でいう融点とは、前記JISでいう融解ピーク温度(Tpm)をいう。

【0108】(8) EVOHのマルチインデックス(MIb)：マルチインデクサーシ244(富士工業株式会社製)を用いて測定した。具体的には、EVOHチップを、内径9.55mm、長さ162mmのインデクサーに

充填し、190℃で溶融した後、溶融したEVOHに対して、重さ21.60g、直径φ、18mmのプランジャーによって均等に荷重をかけ、プランジャーの中央に設けた径φ、1mmのナリフィスより押出されたEVOHの流出速度(g/10分)を測定し、これをメルトインデックスとした。

【0109】(9)リン酸根含有量：リン酸根含量は、以下に示す方法に従いリン酸イオン(PO_4^{3-})含量として得た。試料とする乾燥済みEVOH10gを0.01規定の塩酸水溶液に50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、リン酸イオン含量を得た。サラムは、(株)横河電機製のC1S-A23を使用し、溶離液は2.5mMの炭酸ナトリウムと1.0mMの炭酸水素ナトリウムを含む水溶液とした。なお、定量に際してはリン酸水溶液で作製した検量線を用いた。

【0110】(10)Na、K、Mgイオンの含有量：試料とする乾燥チップ10gを0.01規定の塩酸水溶液50mlに投入し、95℃で6時間攪拌した。攪拌後の水溶液をイオンクロマトグラフィーを用いて定量分析し、Naイオン、KイオンおよびMgイオンの量を定量した。サラムは、(株)横河電機製のC1S-C25を用

$$[(\text{テラミを生じたボトルの本数})/100] \times 100 \quad (\%)$$

からテラミ発生率を算出した。

【0114】(14)多層容器のヘイズ値(曇価)：得られたボトル胴部中央を円周上に4分割した4箇所について、ASTM D1003-61に準じて、ポイック積分球式光線透過率・全光線反射率計(村上色彩技術研究所製「HR-100型」)を用いて各箇所における内部ヘイズ値を測定し、その平均値を採ってボトルのヘイズ値(曇価)とした。

【0115】(15)多層容器の酸素透過量：得られたボトルの形態のまま、20℃-65%RHに温湿度調整した後、酸素透過量測定装置(モダンコントロール社製、OX-TRAN-10/50A)にて、容器1個当たりの酸素透過量($\text{ml} \cdot \text{container} \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)を測定した。

【0116】(16)容器胴部におけるEVOH層表面のXPS測定：容器胴部におけるポリエスチル層(a層)とEVOH層(b層)の界面を剝離したときのEVOH層表面のX線光電子分光測定(XPS)は、島津製作所製「AXIS-HS1」を用いて行った。測定は試料を固定し、最初、Wide Scan(0~1100eV)測定により全元素の定性分析を行い、続いて、計30分間各元素のピーク積算(Narrow Scan)を実施した。圧力 1×10^{-7} Paで、励起源としてMgのK α を用い、15kV-8mAの条件下で行った。

【0117】C1s電子の結合エネルギーに相当するピークのうち最大強度のピークであるピークAと

使用し、溶離液は5.0mMの酒石酸と1.0mMの2,6-ピリジンジカルボン酸を含む水溶液とした。なお、定量に際してはそれぞれ塩化ナトリウム、塩化カリウムおよび塩化マグネシウム水溶液で作成した検量線を用いた。こうして得られたNaイオン、KイオンおよびMgイオンの量から、乾燥チップ中のアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩の量を金属換算の量で得た。

【0111】(11)EVOHの密度(Db)：多層容器胴部のEVOH層を0.5cm×0.5cmの大きさで切り出し、25℃のn-ヘキサン、四塩化炭素密度勾配管を用い、測定を行った。

【0112】(12)ポリエスチルの密度(Da)：多層容器胴部のポリエスチル層を0.5cm×0.5cmの大きさで切り出し、25℃のn-ヘキサン、四塩化炭素密度勾配管を用い、測定を行った。

【0113】(13)多層容器のテラミ発生率：成形で得られたボトル100本を、各々1本ごとに内容物として水を充填し、常圧下で密栓した後、50cmの高さからボトル胴部を水平にし、90°の角度を持った長さ20cm三角形の台の上に、台の角部がボトル胴部の中央に当たるように一箇のみ自然落下させた。テラミを生じたボトルの本数から、下記式：

す)が285eV付近に現れるので、そのピークトップを基準として、ピークA、ピークAより1.1~1.8eV高エネルギー側に現れるピークB、およびピークAより3.6~4.3eV高エネルギー側に現れるピークCのそれぞれのピーク面積(それぞれPA、PBおよびPC)を求めた。面積を算出するに際し、波形分離におけるバックグラウンド補正にはリニア法を用い、また、曲線近似にはガウシアン曲線近似100%を用いて行った。PC=(PA-PB+PC)の値は、得られたそれぞれのピーク面積の値PA、PBおよびPCから算出した。

【0118】(17)ポリエスチル樹脂の分光透過スペクトル

ポリエスチル樹脂を280℃で溶融プレス成形して、厚さ300 μm のシートを得た。このシートを用い、島津製作所製、紫外・可視分光光度計「UV-2100」にて分光透過スペクトルを測定した。

【0119】実施例1

熱可塑性ポリエスチル樹脂は下記の要領にて、製造したものを使用した。

(1)テレフタル酸100.000重量部およびエチレングリコール44.830重量部とらなるスラリーをつくり、これに二酸化ジルコニウム0.010重量部、亜リン酸0.010重量部およびテトラエチルアンモニウムヒドロキシド0.010重量部を加えた。このスラリーを加圧下(絶対圧2.5Kgf/cm²)で250℃の温度に加熱して、エスチル化率が95%になるまで

エステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を、1 mmHgの減圧下に、270℃の温度で上記の低重合体を溶融重合させて、極限粘度0.50 d1/gのポリエステルを生成させた。得られたポリエステルをピストンからストランド状に押し出し、水冷した後、切断し、円柱状ペレット（直径約2.5 mm、長さ約2.5 mm）にした。次いで、得られたポリエステルのペレットを160℃で5時間予備乾燥を行なって結晶化した。ポリエステルプレポリマーを得た。

【0120】（2）得られたポリエステルプレポリマーの各構造単位の含有率をNMRで測定したところ、ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレンジグリコール単位、および副生したジエチレンジグリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、1.1モル%であった。また、末端カルボキシル基濃度および融点を上記方法で測定したところ、それぞれ3.8 μ当量/gおよび253℃であった。次いで、得られたポリエステルプレポリマーを160℃で5時間予備乾燥を行なって結晶化した。

【0121】（3）結晶化したポリエステルプレポリマーを、駆動式真空重合装置を用い、0.1 mmHgの減圧下に、220℃で同重合を10時間行って、高分子量化されたポリエステル樹脂を得た。

【0122】（4）上記（3）で得られたポリエステル樹脂の各構造単位の含有率をNMRで測定したところ、ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレンジグリコール単位、およびジエチレンジグリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.9モル%、1.1モル%であった。また、極限粘度、融点、ガラス転移温度TGA、末端カルボキシル基濃度およびサイクリクトリマー含有率はそれぞれ0.83 d1/g、252℃、80℃、2.2 μ当量/g、0.32重量%であった。得られたポリエステル樹脂からなるシートの方光透過スペクトルを図7に示す。

【0123】また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量（ETb1）4.4モル%、ケン化度（Sdb1）99.8%、メルトインデックス（MIb1：190℃-2160 g荷重）5.5 g/10分、融点166℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量（ETb2）4.4モル%、ケン化度（Sdb2）97.0%、メルトインデックス（MIb2：190℃-2160 g荷重）5.3 g/10分、融点154℃のEVOH100重量部をドライブレンドし、20 mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトインデックス（MIb：190℃-2160 g荷重）は5.2 g/10分、融点は161℃であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100 ppm、30 ppm、50 ppm、50 ppmであった。EVOH組成物のDSC

チャートを図2に示すが、単一の融解ピークを有している。

【0124】これらの樹脂を用いて日清ASB製射出延伸ブロー成形機（ASB-50HT型750 m/2個取り）を使用し、PES側射出機温度290℃、EVOH側射出機温度220℃、PESとEVOHとが合流するホットランナーノズル部260℃、射出金型コア温度15℃、射出金型キャビティ温度15℃で射出成形を行い、PES/EVOH/PESの2種3層のボトルを成形した。その後、ボトルの表面温度を105℃に加熱し、延伸ブロー成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203 μm、中間層EVOH18 μm、外層PES67 μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。

【0125】得られたボトルの胴部の外層および内層のPESを取り出し、密度Da、極限粘度1Va、融点TMa、末端カルボキシル基濃度Caおよびサイクリクトリマー含有量CTaを測定した結果を表1に示す。また、得られたボトルの胴部のEVOHを取り出し、融点TMbおよび密度Dbを測定した結果を表2に示す。EVOH層表面のXPS測定チャートを図5に示す。各ピークの面積比はPA：PB：PC=65：69：32、01：2：30であり、PC/(PA+PB+PC)の値は0.0230であった。さらに、得られたボトルを用いて、ボトルのチラミ発生率、ボトルの胴部のバースおよびボトルの酸素透過量を測定した結果を表4に示す。

【0126】実施例2

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量（ETb1）3.8モル%、ケン化度（Sdb1）99.8%、メルトインデックス（MIb1：190℃-2160 g荷重）1.6 g/10分、融点177℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量（ETb2）3.8モル%、ケン化度（Sdb2）96.5%、メルトインデックス（MIb2：190℃-2160 g荷重）1.6 g/10分、融点162℃のEVOH100重量部をドライブレンドし、20 mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトインデックス（MIb：190℃-2160 g荷重）は1.4 g/10分、融点は166℃（単一融解ピーク）であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ95 ppm、75 ppm、50 ppm、55 ppmであった。

【0127】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201 μm、中間層EVOH20 μm、外層PES69 μmである2種3層の多層共射出

ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0128】実施例3

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)32モル%、ケン化度(SDb1)99.8%、メルトインデックス(MIb1:190℃-2160g荷重)1.2g/10分、融点183℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)32モル%、ケン化度(SDb2)97.0%、メルトインデックス(MIb2:190℃-2160g荷重)1.2g/10分、融点172℃のEVOH100重量部をドライブレンドし、20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)は1.1g/10分、融点は177℃(単一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、75ppm、45ppm、45ppmであった。

【0129】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0130】実施例4

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)44モル%、ケン化度(SDb1)99.7%、ビニルトリメトキシシラン0.05モル%、メルトインデックス(MIb1:190℃-2160g荷重)1.8g/10分、融点165℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)44モル%、ケン化度(SDb2)97.0%、ビニルトリメトキシシラン0.05モル%、メルトインデックス(MIb2:190℃-2160g荷重)1.7g/10分、融点153℃のEVOH100重量部をドライブレンドし、20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)は1.6g/10分、融点は157℃(単一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、90ppm、60ppm、50ppmであった。

【0131】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203μm、中間層EVOH19

μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0132】実施例5

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)33モル%、ケン化度(SDb1)99.8%、ホウ酸230ppm(ホウ素元素換算)、メルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)1.6g/10分、融点176℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)38モル%、ケン化度(SDb2)96.5%、ホウ酸230ppm(ホウ素元素換算)、メルトインデックス(MIb2:190℃-2160g荷重)1.8g/10分、融点161℃のEVOH100重量部をドライブレンドし、20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)は1.6g/10分、融点は165℃(単一融解ピーク)であり、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ95ppm、90ppm、55ppm、50ppmであった。

【0133】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH20μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0134】比較例1

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)44モル%、ケン化度(SDb)97.0%、メルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)5.3g/10分、融点154℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、75ppm、31ppm、20ppmであった。EVOH樹脂のDSCチャートを図1に示すが、単一の融解ピークを有している。

【0135】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。EVOH層表面のXPS測定チャートを図4に示す。各ピークの面積比はPA:PB:PC=65.69:32.01:2.30であり、PC/(PA+PB+PC)の値は0.0230であった。

【0136】また、EVOHの熱安定性を確認するために、上記した樹脂を用い、上記した共射出延伸ブロー成形機を使用し、PES側射出機温度290℃、EVOH側射出機温度220℃、PESとEVOHとが合流するサットランナーブロー部280℃で、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出成型機で温度15℃、射出成型機キャビティー温度15℃で共射出成形を行い、PES、EVOH、PESの2種3層のポリソンを成形した。得られたポリソンは微かに異味を帯びていたもののケル物はなく、良好な外観を有していた。

【0137】比較例2

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際の重合触媒として、二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い、熱可塑性ポリエステルを製造した。こうして得られたポリエステルにおけるテレフタル酸単位、エチレンジグリコール単位、およびジエチレンジグリコール単位の含有率はそれぞれ50.0モル%、48.7モル%、1.3モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度T_Ga、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.82d1/g、253℃、80℃、24μ当量/g、0.35重量%であった。

【0138】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH18μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0139】比較例3

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際に、テレフタル酸100.000重量部に代えてテレフタル酸96.000重量部およびイソフタル酸4.000重量部を原料とし、また二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、イソフタル酸単位、エチレンジグリコール単位、およびジエチレンジグリコール単位の含有率はそれぞれ48.0モル%、2.0モル%、48.8モル%、1.2モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度T_Ga、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.85d1/g、248℃、79℃、23μ当量/g、0.30重量%であった。

【0140】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES205μm、中間層EVOH19μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0141】比較例4

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際に、1,4-シクロヘキサンジメタノール3.700重量部を原料に加え、また、二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、1,4-シクロヘキサンジメタノール、エチレンジグリコール単位、およびジエチレンジグリコール単位の含有率はそれぞれ48.1モル%、1.9モル%、48.7モル%、1.3モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度T_Ga、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.85d1/g、244℃、81℃、26μ当量/g、0.29重量%であった。

【0142】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH19μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0143】比較例5

熱可塑性ポリエステル樹脂を製造する際に、テレフタル酸100.000重量部に代えて、テレフタル酸97.000重量部および2,6-ナフタレンジカルボン酸4.200重量部を原料とし、また、二酸化ゲルマニウムに代えて三酸化アンチモン0.035重量部を使用した以外は上記実施例1と同様に重合を行い製造した。ポリエステルにおけるテレフタル酸単位、2,6-ナフタレンジカルボン酸単位、エチレンジグリコール単位、およびジエチレンジグリコール単位の含有率はそれぞれ48.4モル%、1.6モル%、48.8モル%、1.2モル%であり、極限粘度、融点、ガラス転移温度T_Ga、末端カルボキシル基濃度およびサイクリックトリマー含有率はそれぞれ0.82d1/g、247℃、83℃、21μ当量/g、0.29重量%であった。得られたポリエステル樹脂からなるシートの方光透過スペクトルを図8に示す。ナフタレンジカルボン酸を共重合していない実施例1のポリエステル樹脂の方光透過スペクトルと比較して、紫外線(200～400nm)領域の透過率が低下しており、良好な紫外線遮断性能を有していることが分かる。

【0144】こうして得られた熱可塑性ポリエステル樹脂と、比較例1と同じEVOH樹脂を用い、実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES205μm、中間層EVOH22μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0145】比較例6

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.8モル%、ケン化度(SDb)96.5%、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.6g/10分、融点162℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、50ppm、50ppm、30ppmであった。

【0146】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES202μm、中間層EVOH19μm、外層PES68μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0147】また、EVOHの熱安定性を確認するために、比較例1と同様に、上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、上記した共射出延伸ブロー成形機を使用し、PES側射出機温度290℃、EVOH側射出機温度220℃、PESとEVOHとが合流するホットランナーブロッコ部260℃で、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出金型コア温度15℃、射出金型キャビティー温度15℃で共射出成形を行い、PES/EVOH/PESの2種2層のバリソンを成形した。得られたバリソンは僅かに黄味を帯びていたもののゲル物はなく、良好な外観を有していた。

【0148】比較例7
熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.2モル%、ケン化度(SDb)97.0%、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.2g/10分、融点172℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、70ppm、50ppm、55ppmであった。

【0149】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES202μm、中間層EVOH21μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0150】また、EVOHの熱安定性を確認するために、比較例1と同様に、上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、上記した共射出延伸ブロー成形機を使用し、PES側射出機温度290℃、EVOH側射出機温度220℃、PESとEVOHとが合流するホットランナーブロッコ部260℃で、30分間、PESとEVOHとを滞留保持した後、射出金型コア温度15℃、射出金型キャビティー温度15℃で共射出成形を行い、PES/EV

OH/PESの2種3層のバリソンを成形した。得られたバリソンはやや黄味を帯びており、僅かながらゲル物が観測された。

【0151】比較例8

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.4モル%、ケン化度(SDb)97.0%、ビニルトリメトキシシラン0.05モル%、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.7g/10分、融点153℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、80ppm、40ppm、60ppmであった。

【0152】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0153】比較例9

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.8モル%、ケン化度(SDb)97.0%、ビニルトリメトキシシラン0.02モル%、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)5.0g/10分、融点163℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、75ppm、45ppm、55ppmであった。

【0154】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH18μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0155】比較例10

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.8モル%、ケン化度(SDb)96.5%、ホウ酸230ppm(ホウ素元素換算)、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.8g/10分、融点161℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、70ppm、45ppm、50ppmであった。

【0156】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分

析、評価した結果を表1～4に示す。

【0157】比較例11

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.4モル%、ケン化度(SDb)99.8%、マルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)5.5g/10分、融点166℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ75ppm、75ppm、30ppm、20ppmであった。

【0158】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。EVOH層表面のXPS測定チャートを図6に示す。各ピークの面積比はPA:PB:PC=65:22:33、54:1:24であり、PC/(PA+PB+PC)の値は0.0124であった。

【0159】比較例12

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)5.2モル%、ケン化度(SDb)99.8%、マルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)6.8g/10分、融点141℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、75ppm、35ppm、25ppmであった。

【0160】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES197μm、中間層EVOH16μm、外層PES73μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0161】比較例13

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.8モル%、ケン化度(SDb)99.7%、ビニルトリメトキシシラン0.02モル%、マルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)6.4g/10分、融点159℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、30ppm、45ppm、60ppmであった。

【0162】上記熱可塑性樹脂とEVOHを用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES201μm、中間層EVOH17μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出ブロー成

形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0163】比較例14

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)4.8モル%、ケン化度(SDb)99.4%、マルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)14.4g/10分、融点155℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ100ppm、50ppm、25ppm、20ppmであった。

【0164】上記した実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES205μm、中間層EVOH6μm、外層PES75μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0165】比較例15

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.8モル%、ケン化度(SDb)99.8%、マルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)1.6g/10分、融点177℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、60ppm、45ppm、50ppmであった。

【0166】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES202μm、中間層EVOH19μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0167】比較例16

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)3.2モル%、ケン化度(SDb)99.8%、マルトインデックス(MIb:190℃-2160g荷重)1.2g/10分、融点183℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ70ppm、55ppm、50ppm、55ppmであった。

【0168】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES200μm、中間層EVOH20μm、外層PES70μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0169】比較例17

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)20モル%、ケン化度(SDb)96.5%、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)1.1g/10分、融点188℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ80ppm、70ppm、60ppm、55ppmであった。

【0170】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES203μm、中間層EVOH17μm、外層PES68μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルにはゲル物が多く発生していた。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0171】比較例18

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb)44モル%、ケン化度(SDb)90.0%、メルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)5.3g/10分、融点136℃のEVOHを使用した。該EVOHのリン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ90ppm、50ppm、55ppm、40ppmであった。

【0172】実施例1と同様の方法で、成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH17μm、外層PES67μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルに

はゲル物が多く発生していた。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0173】比較例19

熱可塑性ポリエステル樹脂は上記実施例1において使用した樹脂を用い、また、EVOH樹脂としては、エチレン含有量(ETb1)32モル%、ケン化度(SDb1)99.3%、メルトインデックス(MIb1;190℃-2160g荷重)1.6g/10分、融点183℃のEVOH100重量部、およびエチレン含有量(ETb2)80モル%、ケン化度(SDb2)90.0%、メルトインデックス(MIb2;190℃-2160g荷重)38g/10分、融点、109℃のEVOH20重量部をドライブレンドし、20mmφ二軸押出機で200℃でペレット化した後、80℃16時間減圧下で乾燥を行ったEVOH組成物を使用した。該EVOH組成物のメルトインデックス(MIb;190℃-2160g荷重)は2.6g/10分、融点は183℃および108℃の二つのピークが観測され、リン酸根含有量及びNa、K、Mgイオン含有量を測定したところ、それぞれ45ppm、40ppm、35ppm、30ppmであった。EVOH組成物のDSCチャートを図3に示すが、二つの融解ピークを有している。

【0174】上記熱可塑性樹脂とEVOH組成物を用い、実施例1と同様の方法で成形を行い、胴部における平均厚みが内層PES204μm、中間層EVOH19μm、外層PES69μmである2種3層の多層共射出ブロー成形ボトルを得た。得られたボトルを実施例1と同様に分析、評価した結果を表1～4に示す。

【0175】

【表1】

表1 熱可塑性ポリエステル樹脂の分析・評価

	DEG 含有量	共重合成分 *1)	重合 触媒	極限粘度 IVa	密度 Da	ガラス転移点 T _{Ga}	融点 T _{Ma}	末端カルボ Ca	オリマー CTa
	モル%	モル%		dl/g	g/cm ³	°C	°C	μ等量/g	重量%
実施例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
実施例2	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
実施例3	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
実施例4	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.37
実施例5	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.38
比較例1	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例2	1.3	—	Sb	0.79	1.370	80	253	29	0.42
比較例3	1.2	IPA 2.0	Sb	0.82	1.364	79	247	27	0.33
比較例4	1.3	CHDM 1.9	Sb	0.83	1.362	81	246	29	0.32
比較例5	1.2	NDC 1.6	Sb	0.78	1.363	83	246	25	0.32
比較例6	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.36
比較例7	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
比較例8	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例9	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	28	0.37
比較例10	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.35
比較例11	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例12	1.1	—	Ge	0.80	1.367	80	253	26	0.37
比較例13	1.1	—	Ge	0.80	1.368	80	253	25	0.36
比較例14	1.1	—	Ge	0.80	1.371	80	253	26	0.36
比較例15	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
比較例16	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	28	0.37
比較例17	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.36
比較例18	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
比較例19	1.1	—	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37

*1) IPA; イソフタル酸 CHDM; シクロヘキサジメタノール NDC; ナフタレンジカルボン酸

【0176】

【表2】

表2 EVOH樹脂の分析・評価

	エチレン含有量 ETb	ケン化度 SDb	マルチンデックス MIb	密度 Db	融点 T _{Mb}
	モル%	%	g/10分	g/cm ³	°C
比較例1	44	97.0	5.3	1.135	154
比較例2	44	97.0	5.3	1.135	154
比較例3	44	97.0	5.3	1.134	154
比較例4	44	97.0	5.3	1.134	154
比較例5	44	97.0	5.3	1.135	154
比較例6	38	96.5	1.6	1.162	162
比較例7	32	97	1.2	1.180	172
比較例8	44	97	1.7	1.133	153
比較例9	38	97	5.0	1.163	163
比較例10	38	96.5	1.8	1.160	161
比較例11	44	99.8	5.5	1.142	166
比較例12	52	94.8	6.8	1.103	141
比較例13	48	99.7	6.4	1.119	159
比較例14	48	99.4	14.4	1.120	155
比較例15	38	99.8	1.6	1.171	177
比較例16	32	99.8	1.2	1.190	183
比較例17	20	96.5	1.1	1.212	188
比較例18	44	90.0	5.3	1.108	136

【0177】

【表3】

表3 EVOH樹脂組成物の分析・評価

	エチレン含有量	ケン化度	マルチンデックス	融点	マルチンデックス	密度	融点
	ETb1 ETb2	SDb1 SDb2	MIb1 MIb2	TMb1 TMb2	MIb	Db	TMb
	モル%	%	g/10分	°C	g/10分	g/cm ³	°C
実施例1	44	99.8	5.5	166	5.2	1.137	158
	44	97.0	5.3	154			(単一)
実施例2	38	99.8	1.5	177	1.4	1.165	166
	38	96.5	1.5	162			(単一)
実施例3	32	99.8	1.2	183	1.1	1.184	177
	32	97.0	1.2	172			(単一)
実施例4	44	99.7	1.8	165	1.6	1.135	157
	44	97.0	1.7	153			(単一)
実施例5	38	99.8	1.6	176	1.6	1.164	165
	38	96.5	1.8	161			(単一)
比較例19	32	99.8	1.6	183	2.6	1.138	183
	72	80.0	38	109			108

【0178】

【表4】

表4 ボトル評価

	デラム発生率	ヘイズ値	酸素透過量
	%	%	*1)
実施例1	5	2.8	0.101
実施例2	4	2.7	0.078
実施例3	3	2.7	0.065
実施例4	6	2.8	0.091
実施例5	5	2.6	0.072
比較例1	6	2.7	0.116
比較例2	8	4.2	0.124
比較例3	4	2.2	0.120
比較例4	2	2.0	0.120
比較例5	3	2.3	0.109
比較例6	4	2.5	0.098
比較例7	3	2.4	0.076
比較例8	5	2.6	0.108
比較例9	4	2.5	0.92
比較例10	6	2.5	0.93
比較例11	85	2.5	0.086
比較例12	5	2.7	0.283
比較例13	14	2.9	0.113
比較例14	28	2.8	0.192
比較例15	83	3.2	0.063
比較例16	82	3.5	0.052
比較例17	76	3.3	0.271
比較例18	5	2.4	0.324
比較例19	45	10.3	0.203

*1) ml/container·day·atm

【0179】上記結果から、熱可塑性ポリエステル層（a層）およびエチレンービニルアルコール共重合体層（b層）からなり、a層がb層の両面に直接接触するように配置されてなり、エチレンービニルアルコール共重合体が、2種類のエチレンービニルアルコール共重合体（b1、b2）の配合物からなり、その配合重量比（b1/b2）が10/90～90/10であり、かつ下記式（6）～（11）

$$25 \leq \text{ETb1} \leq 48 \quad (6)$$

$$99 \leq \text{SDb1} \quad (7)$$

$$25 \leq \text{ETb2} \leq 48 \quad (8)$$

$$92 \leq \text{SDb2} \leq 99 \quad (9)$$

$$|\text{ETb2} - \text{ETb1}| \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (\text{SDb2} - \text{SDb1}) \leq 8 \quad (11)$$

但し、

ETb1：エチレンービニルアルコール共重合体（b1）のエチレン含有量（モル%）

SDb1：エチレンービニルアルコール共重合体（b1）のケン化度（%）

ETb2：エチレンービニルアルコール共重合体（b2）のエチレン含有量（モル%）

SDb2：エチレンービニルアルコール共重合体（b2）のケン化度（%）を満足する実施例1～5のプロロー成形成器では、ボトルのデラム発生率が10%以下であり耐デラム性に優れると共に、ヘイズ値が5以下であり透明性に優れる。さらに酸素透過量が最々でも0.101であり、ガスバリア性にも優れることが分かる。

【0180】また、EVOHのケン化度SDbが99%を超えた場合（比較例11、13、14、15、16）では、そのエチレン含有量の高低に関わらずデラム発生率が10%を超えてしまう。一方、SDbが92%未満の場合（比較例13）、ガスバリア性が大きく低下すると共に、溶融安定性が悪化し、成形物にゲル物が発生してしまう。また、エチレン含有量ETbが高すぎる場合には（比較例12）ガスバリア性が大きく低下するし、ETbが低すぎる場合（比較例17）には、デラム発生率が大きく増大すると共に、溶融安定性も悪化し、そのためにガスバリア性も低下する。

【0181】また、比較例19に示すように、平均エチレン含有量、平均ケン化度は上記要件を満たしながらも、それらの値が大きく相違する2種のEVOHを配合した場合には、DSCでの結晶融解ピークが2つ現れる。かかる場合にはデラム発生率を低減するという本願発明の目的を達成することができず、同時に透明性も悪化してしまう。これに対し、実施例1～5のようにエチレン含有量、ケン化度の差が一定値以下のEVOHを配合した場合には、DSCでの結晶融解ピークは単一のピークとなり、本願の効果を奏することができる。複数の結

晶融解ピークを有する場合には、2種のEVOHが互いに相分離しており、その結果透明性が悪化すると共に、デラミ発生にも悪影響を与えているものと推定される。

【0182】実施例1、2、3をそれぞれ比較例1、6、7と比較すれば分かるように、ケン化度の差が1～8%である2種類のEVOHを配合した場合には、意外にも、デラミ発生率はほとんど増加せず、ガスバリア性の改善が達成され、特に有用である。

【0183】

【発明の効果】本発明の熱可塑性ポリエステルおよびEVOHからなる共射出延伸ブロー多層容器は、耐衝撃剥離性が大幅に改善され、しかも酸素あるいは炭酸ガスなどのガスバリアー性、防湿性、保香性、フレーバーバリアー性および外観に優れているので、飲料、食品、化粧品などの容器として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1で用いたEVOH樹脂のDSCチャートである。

【図2】実施例1で用いたEVOH組成物のDSCチャートである。

【図3】比較例19で用いたEVOH組成物のDSCチャートである。

【図4】比較例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図5】実施例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図6】比較例11で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャートである。

【図7】実施例1で用いたポリエステル樹脂からなるシート分光透過スペクトルである。

【図8】比較例5で用いたポリエステル樹脂からなるシート分光透過スペクトルである。

【図1】

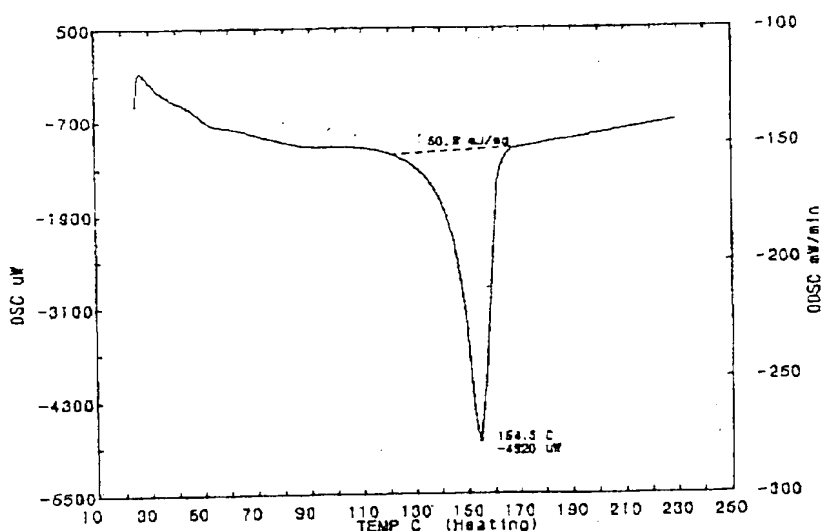


図1 比較例1で用いたEVOH樹脂のDSCチャート

【図2】

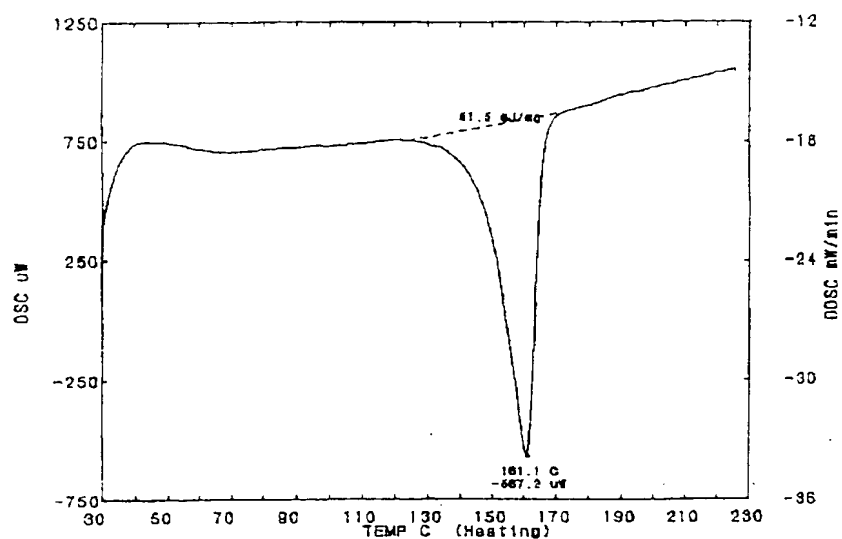


図2 実施例1で用いたEVOH組成物のDSCチャート

【図3】

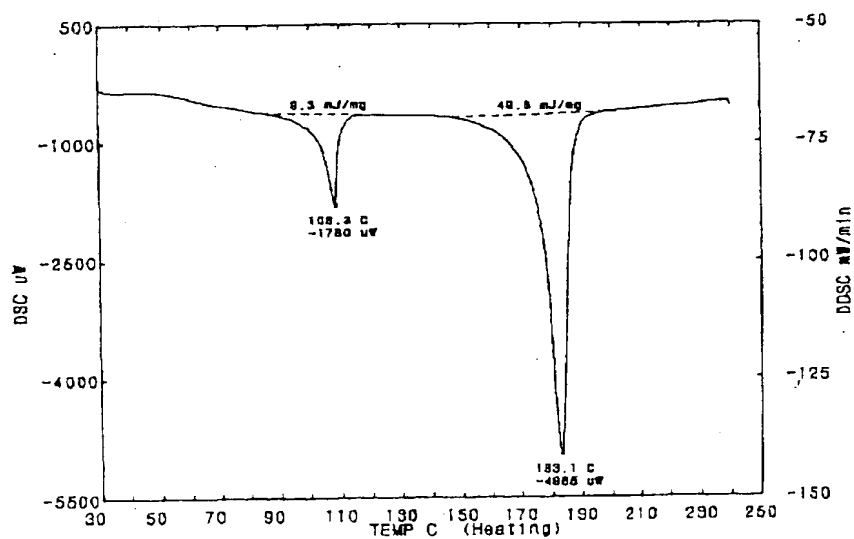


図3 比較例19で用いたEVOH組成物のDSCチャート

【図4】

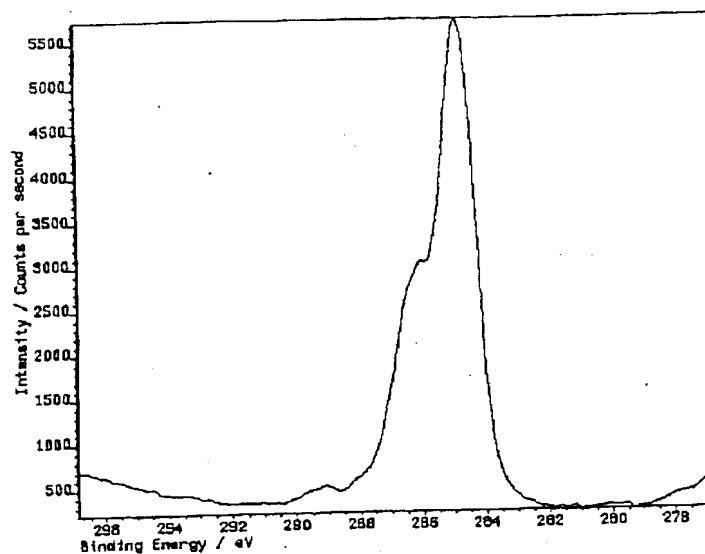


図4 比較例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

【図5】

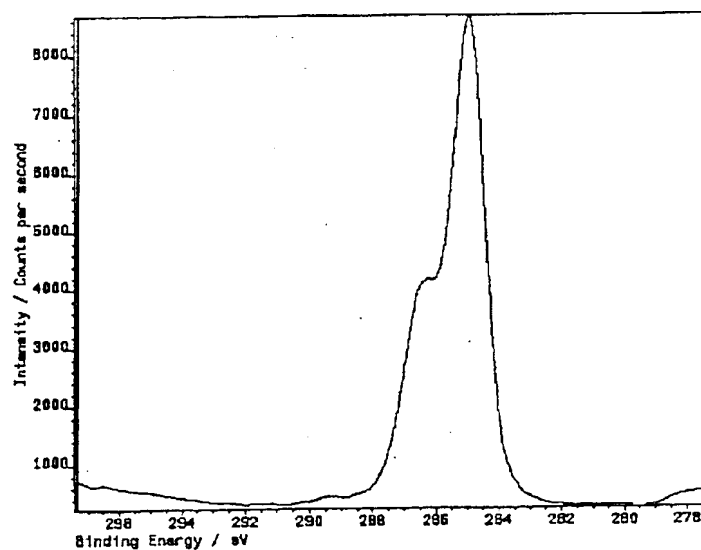


図5 実施例1で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

【図6】

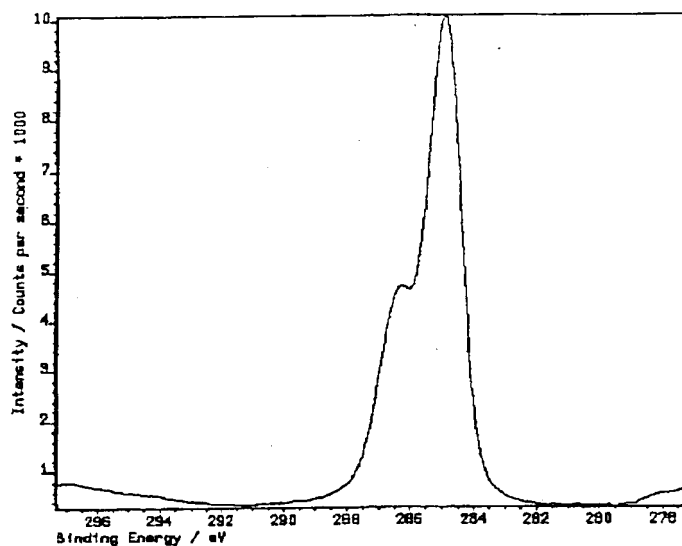


図6 比較例11で得られたボトルのEVOH層表面のXPS測定チャート

【図7】

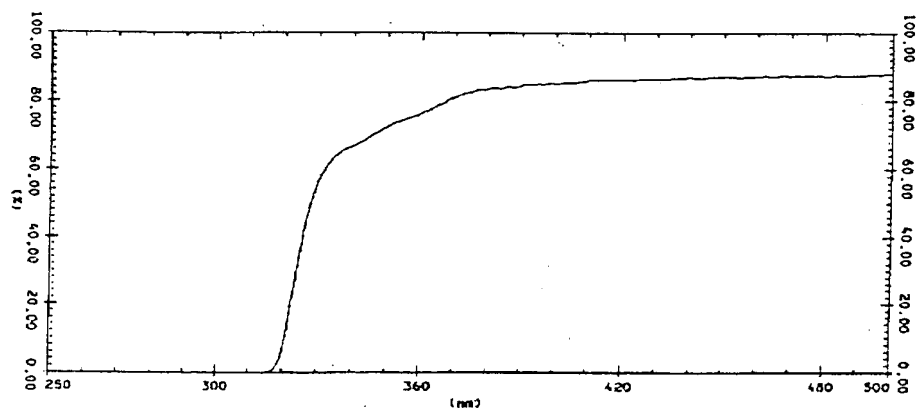


図7 実施例1で用いたポリエチレンテレフタレート樹脂からなるシートの分光透過スペクトル

【図8】

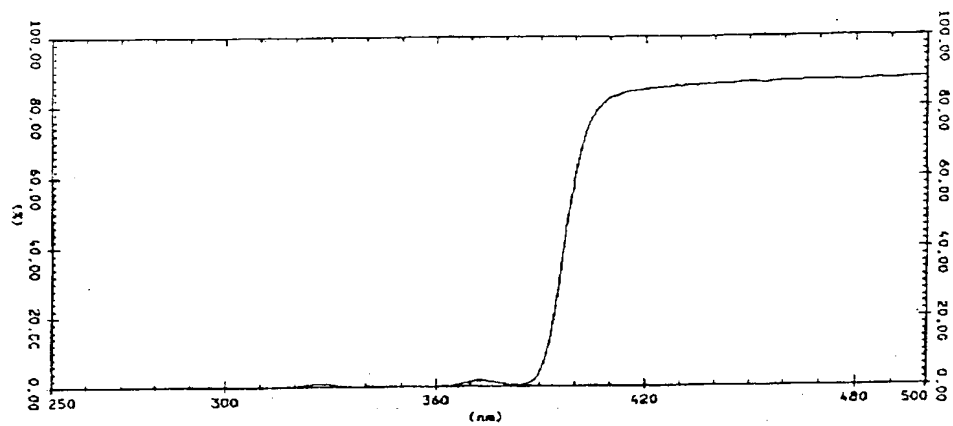


図8 比較例5で用いたポリエチレンテレフタレート膜からなるシートの分光透過スペクトル

フロントページの続き

(72)発明者 千神 政子

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社
クラレ内